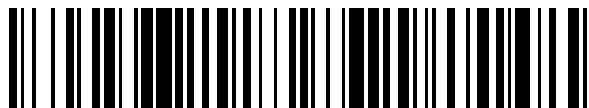


19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 435 396**

21 Número de solicitud: 201230752

51 Int. Cl.:

**B01J 29/89** (2006.01)**C01B 37/02** (2006.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**18.05.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**19.12.2013**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)****C/ Serrano, nº 17****28006 MADRID ES y****UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino y  
MOLINER MARÍN, Manuel**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LA FORMA TITANOSILICATO DE LA ZEOLITA  
MWW UTILIZANDO MWW PURA SÍLICE COMO PRECURSOR Y SU USO.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW que comprende, al menos, los siguientes pasos:

i) Preparación del precursor MWW pura sílice calentando una mezcla que comprende, al menos, un compuesto orgánico que actúa como agente director de estructura orgánico (ADEO), al menos una fuente de silicio y agua, entre otros compuestos que puedan ser necesarios (como por ejemplo aniones fluoruro); seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación para eliminar los restos de compuesto orgánico.

ii) Preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor pura sílice obtenido en el primer paso junto con al menos una fuente del metal (M), agua, y al menos una molécula orgánica (agente director de estructura orgánico, ADEO) utilizada normalmente en la preparación típica de materiales MWW.

Donde M está seleccionado entre, al menos, un elemento de los grupos 3 a 14 del periodo 4 o más de la tabla periódica.

iii) Recuperación y calcinación del material obtenido en ii).

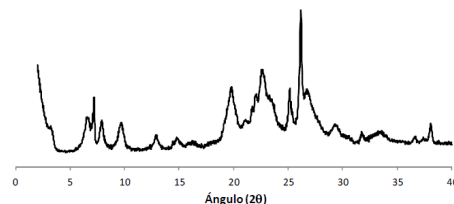


FIG. 2

ES 2 435 396 A1

## PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LA FORMA TITANOSILICATO DE LA ZEOLITA MWW UTILIZANDO MWW PURA SÍLICE COMO PRECURSOR Y SU USO

### DESCRIPCIÓN

#### 5 Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW utilizando la zeolita MWW en su forma pura sílice como precursor en combinación con, al menos, una fuente de metal y un disolvente y, al menos, una molécula orgánica típica necesaria en la preparación de materiales MWW.

#### Antecedentes de la Invención

De manera general, las zeolitas o tamices moleculares se describen como materiales formados por tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si, Al, P, Ge, B, Ti, Sn...$ ), interconectados entre sí por átomos de oxígeno, creando poros y cavidades de tamaño y forma uniforme en el rango molecular. Estos materiales zeolíticos tienen aplicaciones importantes como catalizadores, adsorbentes o intercambiadores de iones entre otras.

Las zeolitas pueden ser clasificadas según el tamaño de sus canales y poros. En este sentido, las zeolitas con canales limitados por 8-T átomos se denominan "zeolitas de poro pequeño" (aperturas alrededor de los 4 Å), las zeolitas con canales limitados por 10-T átomos son "zeolitas de poro mediano" (aperturas alrededor de 5.5 Å), las que sus canales se encuentran limitados por 12-T átomos son "zeolitas de poro grande" (aperturas alrededor de 7 Å) y finalmente, aquellas zeolitas cuyos canales están limitados por más de 12-T átomos se denominan "zeolitas de poro extragrande" (con aperturas superiores a 7 Å). Las zeolitas también se pueden clasificar atendiendo a la conectividad de sus poros. Así, las zeolitas "unidimensionales" son aquellas con un solo canal, las "bidimensionales" son aquellas que comprenden dos canales con diferente dirección en el cristal microporoso y las tridimensionales son aquellas con tres canales con diferente dirección en el cristal.

Actualmente, más de 200 estructuras zeolíticas han sido aceptadas por la International Zeolite Association ("IZA"), y cada una de estas estructuras se identifica por un código compuesto por tres letras mayúsculas.

Una estructura muy interesante es la identificada como MWW. Este código se utiliza para la zeolita comúnmente conocida como MCM-22, que debido a la peculiar arquitectura de sus poros, se trata de una zeolita muy utilizada como catalizador en refinería y petroquímica. Está formada por un sistema de dos poros independientes (no interconectados) con aperturas de 10 miembros en el anillo de ambos poros (10-T) (Leonowicz et al. Science, 1994, 264, 1910). Uno de estos sistemas se define como un canal bidimensional sinusoidal y el otro comprende supercavidades de  $7.1 \times 7.1 \times 18.2$  Å.

La forma aluminosilicato de este material, que presenta una acidez de Brønsted fuerte, ha sido ampliamente sintetizada utilizando diferentes moléculas orgánicas (aminas o cationes de amonio cuaternario), y se ha utilizado en varias reacciones catalíticas ácidas, como alquilación de benceno (Cheng et al. Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, 121, 53).

Junto con la zeolita MCM-22, se han descrito otros silicoaluminatos relacionados con estructura de red similar, como por ejemplo MCM-49 (Lawton et al., J. Phys. Chem., 1996, 100, 3788), SSZ-25 (Zones et al., Chem. Eur. J. 2001, 7, 1990), ITQ-30 (Corma et al., J. Catal., 2006, 241, 312), o SSZ-70 (Archer et al., Chem. Mater. 2010, 22, 2563).

Los silicoaluminatos descritos arriba se han utilizado como catalizadores ácidos eficientes en diversos procesos químicos que requieren acidez de Brønsted. Sin embargo, otras formas metalosilicato, que comprenden heteroátomos diferentes al aluminio, pueden ser útiles como catalizadores particulares gracias a la diferencia de sus propiedades físico-químicas. En este sentido, se han introducido con éxito diversos metales de transición, como Ti o Sn, en algunas estructuras zeolíticas (Corma et al., Nature, 2001, 412, 423), y estos materiales han sido utilizados como catalizadores muy selectivos en reacciones de oxidación.

Como aproximación general, el método de síntesis más sencillo para obtener la forma metalosilicato de una zeolita consiste en introducir una fuente de metal en las mismas condiciones de la síntesis del polimorfo pura sílice. Aunque la ausencia de cationes alcalinos no es imprescindible, su presencia en el gel de síntesis podría impedir la inserción de átomos de metal aislados, como por ejemplo titanio, en la red.

En muchas ocasiones, la síntesis directa de los metalosilicatos no se consigue de manera fácil, por lo que existen otras alternativas a la misma, como por ejemplo, procesos post-sintéticos para introducir/eliminar de manera selectiva heteroátomos.

En el caso particular del material MWW, se ha descrito el polimorfo pura sílice denominado ITQ-1 (Díaz et al. 2000, US Patent 6,077,498). Este material puede ser sintetizado como pura sílice utilizando como Agente Director de Estructura Orgánico (ADEO) N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (TMAda), o una mezcla de TMAda y hexametenilamina (HMI), ambos en ausencia de cationes alcalinos. De esta manera, las condiciones descritas para la preparación de la ITQ-1 serían las adecuadas para la síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW, como por ejemplo su forma titanosilicato. Aunque se ha investigado mucho sobre este tema, la síntesis directa del polimorfo titanosilicato de la MWW en ausencia de cationes alcalinos no se ha descrito hasta la fecha.

Debido a que la síntesis directa de titanosilicatos tipo MWW formados por geles que contienen Si y Ti en ausencia de cationes alcalinos es difícil, el grupo de Tatsumi ha descrito la utilización de ácido bórico como co-agente director de estructura inorgánico para la síntesis directa del borotitanosilicato de la MWW (Tatsumi et al., J. Phys. Chem. B., 2001, 105, 2897). Las razones por las que el boro se introduce en el gel de síntesis son dos: la primera es porque el boro en posiciones de red muestra un acidez de Brønsted débil, y la segunda, porque el borosilicato de la MWW se puede sintetizar sin añadir cationes alcalinos en el medio de síntesis (Millini et al., Micropor. Mater., 1995, 4, 221). Una vez obtenido el borotitanosilicato de la MWW, la mayoría de los átomos de boro se eliminan de la red de la MWW con un tratamiento ácido post-síntesis.

Tatsumi et al. también han descrito un proceso de síntesis de la forma titanosilicato de la zeolita MWW utilizando una metodología racionalizada basada en cuatro pasos (Tatsumi et al., 2003, WO 03/074422 A1). En primer lugar, la síntesis del material MWW que comprende un elemento del grupo 13, preferentemente boro; en segundo lugar, la calcinación de dicho material para eliminar el contenido en orgánicos así como diversos tratamientos ácidos (2 ó 3) para eliminar los átomos de boro; en tercer lugar la síntesis del metalosilicato, por ejemplo el titanosilicato calentando el precursor tratado con ácido obtenido en el paso anterior junto con una mezcla que contiene un Agente Director de Estructura Orgánico (ADEO), una fuente de metal y agua; y cuarto, un proceso de calcinación para obtener el metalosilicato MWW y posterior tratamiento ácido para eliminar las especies de Ti octahédrico.

Estas metodologías son muy interesantes ya que permiten la preparación del metalosilicato MWW, y especialmente del titanosilicato MWW. Aún así, en ambos procesos, se requiere de la utilización de un heteroátomo diferente de Si y Ti (en el caso del titanosilicato), ya sea en el medio de síntesis y/o en la red del material MWW, lo que supone un importante inconveniente para estos procesos. En ambos casos son necesarios varios tratamientos ácidos (2 ó 3) para eliminar el boro de los materiales MWW. Además, la eliminación completa de boro de la red o de los poros no es posible, y adicionalmente otros componentes del sólido pueden ser también eliminados al mismo tiempo con estos tratamientos. La presencia de heteroátomos no deseados en el sólido final, puede dirigir hacia reacciones secundarias obteniendo una mayor cantidad de productos no deseados.

### **Descripción de la Invención**

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW utilizando la forma pura sílice del material MWW como precursor. Este proceso implica el uso de zeolita MWW pura sílice en combinación con, al menos, una fuente de metal junto con un disolvente y, al menos, una molécula orgánica de las que se usa típicamente en la síntesis de materiales tipo MWW.

Esta nueva metodología permite la síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW partiendo de un precursor pura sílice, evitando el uso de un co-agente director de estructura inorgánico, como por ejemplo boro, ya sea en la preparación directa del metalo-borosilicato MWW o en el borosilicato MWW utilizado como precursor descrito por Tatsumi et al. (Tatsumi et al., J. Phys. Chem. B., 2001, 105, 2897; Tatsumi et al., 2003, WO 03/074422 A1). La presente invención mejora las metodologías de síntesis descritas hasta la fecha ya que no requiere de tratamientos ácidos para eliminar el co-agente director de estructura inorgánico, como el boro. Además, el procedimiento de la presente invención permite la preparación de metalosilicatos MWW sin necesidad de añadir cationes alcalinos en el medio de síntesis.

La presente invención también se refiere al uso del metalosilicato MWW sintetizado según el procedimiento descrito anteriormente como catalizador en procesos de oxidación selectiva de compuestos orgánicos utilizando peróxido de hidrógeno y/o hidroperóxidos orgánicos y peróxidos como oxidantes.

La presente invención se refiere a un proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW que comprende, al menos, los siguientes pasos:

- i) Preparación del precursor MWW pura sílice calentando una mezcla que comprende, al menos, un compuesto orgánico que actúa como agente director de estructura orgánico (ADEO), al menos una fuente de silicio y agua, entre otros compuestos que puedan ser necesarios (como por ejemplo aniones fluoruro); seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación para eliminar los restos de compuesto orgánico.

- ii) Preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor pura sílice obtenido en el primer paso junto con al menos una fuente del metal (M), agua, y al menos una molécula orgánica (agente director de estructura orgánico, ADEO) utilizada normalmente en la preparación típica de materiales MWW.

5 Donde M está seleccionado entre, al menos, un elemento de los grupos 3 a 14 del periodo 4 o más de la tabla periódica.

- iii) Recuperación y calcinación del material obtenido en ii)

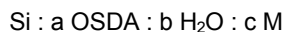
10 Según una realización particular, la mezcla de síntesis final del paso i) puede comprender la siguiente composición molar:



15 donde a está comprendido entre 0.01 y 1, preferentemente entre 0.05 y 0.7 y más preferentemente entre 0.1 y 0.5.

donde b está comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 50, y más preferentemente entre 5 y 30.

20 Según otra realización particular, la mezcla de síntesis final del paso ii) puede comprender la siguiente composición molar:



25 donde a está comprendido entre 0.01 y 2, preferentemente entre 0.1 y 2 y más preferentemente entre 0.3 y 1.

donde b está comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 50, y más preferentemente entre 5 y 30.

30 donde c está comprendido entre 0.001 y 1, preferentemente entre 0.01 y 0.5 y más preferentemente entre 0.01 y 0.1.

Según una realización particular, en la preparación del paso i) cualquier fuente de silicio puede ser utilizada. Preferentemente dicha fuente de silicio está seleccionada entre, al menos, óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico y combinaciones de las mismas entre otras.

35 Según otra realización particular, en los pasos i) y ii) el compuesto orgánico utilizado como agente director de estructura orgánico (ADEO) puede ser un compuesto que contiene nitrógeno. De manera más preferente, el ADEO está seleccionado entre, al menos, una amina y/o un amonio cuaternario, y de manera más preferente está seleccionado entre piridina, hexametilénimina, heptametiléniminia, piperazina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, N,N,N-trimetil-1-adamantamonio, N,N,N-trimetil-2-adamantamonio y combinaciones de los mismos, entre otros.

45 Tal y como se ha mencionado anteriormente, el metal del paso ii) puede estar seleccionado entre, al menos, un elemento de los grupos 3 al 14 del período 4 o más de la tabla periódica, preferentemente entre titanio, estaño, zirconio, plomo, vanadio, tántalo, hierro y combinaciones de los mismos, y más preferentemente titanio.

50 Según el proceso de cristalización descrito en i) y ii), los tratamientos hidrotermales se llevan a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas o dinámicas. La temperatura puede estar comprendida entre 100 y 200°C, preferentemente entre 130 y 175°C y más preferentemente entre 150 y 175°C. El tiempo de cristalización puede estar comprendido entre 6 horas y 50 días, preferentemente entre 1 y 14 días, y más preferentemente entre 2 y 10 días. Hay que tener en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de diferentes fuentes lo que puede hacer variar las condiciones de cristalización descritas.

55 Según una realización particular, es posible añadir cristales de MWW como semillas a la mezcla de síntesis en cantidades hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos para favorecer la síntesis descrita en i) y ii). Estas semillas pueden ser introducidas tanto antes como durante el proceso de cristalización.

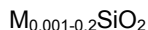
60 Después de la cristalización descrita en i) y ii), el sólido resultante se separa de las aguas madre y se recupera. Los sólidos pueden ser lavados y separados de las aguas madre por diferentes técnicas seleccionadas entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación o cualquier otra técnica de separación sólido-líquido, así como combinaciones de las mismas.

65 Según una realización particular, se pueden llevar a cabo tratamientos ácidos adicionales después de la recuperación del sólido en el paso iii) y antes de la calcinación, para eliminar de manera selectiva las especies metálicas situadas en posiciones extrared.

Según una realización particular de la presente invención, la obtención del material cristalino calcinado de las etapas i) y iii) comprende una etapa de eliminación del contenido orgánico recluido en su interior. Este proceso de eliminación del orgánico puede ser realizado mediante una extracción y/o tratamiento térmico a una temperatura superior a 25°C, preferentemente entre 100 y 1000°C, durante un período de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

El material producido según la presente invención puede ser peletizado utilizando cualquier técnica conocida.

El material obtenido según el procedimiento de la presente invención, en su forma metalosilicato, tiene la estructura de red de la zeolita MWW y la siguiente composición molar:



La presente invención también se refiere al uso del material obtenido según el procedimiento descrito anteriormente en procesos de transformación de alimentaciones de compuestos orgánicos. Estos procesos se llevan a cabo poniendo en contacto la alimentación con el material activo obtenido según la presente invención.

Según una realización preferente, el material obtenido según la presente invención puede ser utilizado como catalizador para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos utilizando, al menos, un compuesto seleccionado entre peróxidos de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos, peróxidos y combinaciones de los mismos como oxidantes.

### **Breve descripción de las Figuras**

**Figura 1:** Patrón de difracción de la zeolita MWW pura sílice sintetizada en el Ejemplo 2 de la presente invención.

**Figura 2:** Patrón de difracción de la forma titanosilicato de la zeolita MWW sintetizada en el Ejemplo 4 de la presente invención.

**Figura 3:** Espectro UV-Vis de la forma titanosilicato de la zeolita MWW sin calcinar sintetizada en el Ejemplo 4 de la presente invención.

**Figura 4:** Espectro UV-Vis de la muestra MWW titanosilicato tratada con ácido según el Ejemplo 5 de la presente invención.

### **Ejemplos**

#### ***Ejemplo 1: Síntesis del catión N,N,N-trimetil-1-adamantamonio***

Se mezclan 29.6 g de 1-Adamantamina (Sigma-Aldrich) y 64 g de carbonato potásico (Sigma-Aldrich) con 320 ml de cloroformo. Posteriormente, se añaden 75 g de yoduro de metilo (Sigma-Aldrich) lentamente mientras la reacción se mantiene agitada en un baño de hielo. La reacción se mantiene durante 5 días a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo especificado, el producto obtenido se filtra y se lava con eter dietílico, y el sólido resultante es extraído con cloroformo. El producto final es yoduro de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio. Finalmente, se obtiene la forma hidróxido de dicha sal mediante un proceso de intercambio aniónico utilizando una resina de intercambio.

#### ***Ejemplo 2: Síntesis de la forma pura sílice de la zeolita MWW***

Se mezclan 113.34 g de una disolución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio (7.5% peso) con 26.9 g de agua y 5.12 g de hexametilenoimina (Sigma-Aldrich). Posteriormente, se añaden 0.97 g de cloruro sódico y 10 g de sílice (Aerosil 200, Degussa) a la mezcla, manteniendo el gel resultante en agitación durante 30 minutos. Finalmente, el gel se transfiere a un autoclave con funda de Teflón, y se calienta a una temperatura de 150°C durante 9 días en dinámico (60 rpm). El sólido obtenido tras la cristalización hidrotermal es filtrado y lavado con abundante agua, y finalmente secado a 100°C.

El sólido es caracterizado mediante Difracción de Rayos-X en Polvo (DRXP), obteniéndose el patrón de difracción característico del material MWW (ver Figura 1).

La muestra se calcina a 550°C en presencia de aire para eliminar el contenido orgánico recluido en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

#### ***Ejemplo 3: Otro ejemplo de la síntesis de la zeolita MWW pura sílice***

Se mezclan 24.4 g de una disolución acuosa de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantanonio (10.8% peso) con 17.8 g de agua y 1.54 g de hexametileno (Sigma-Aldrich). Posteriormente, se añaden 3 g de sílice (Aerosil 200, Degussa) a la mezcla, manteniendo el gel resultante en agitación durante 30 minutos. Finalmente, el gel se transfiere a un autoclave con funda de Teflón, y se calienta a una temperatura de 150°C durante 9 días en dinámico (60 rpm). El sólido obtenido tras la cristalización hidrotermal es filtrado y lavado con abundante agua, y finalmente secado a 100°C.

El sólido es caracterizado mediante Difracción de Rayos-X en Polvo (DRXP), obteniéndose el patrón de difracción característico del material MWW.

La muestra se calcina a 550°C en presencia de aire para eliminar el contenido orgánico recluso en el interior del material microporoso durante el proceso de cristalización.

#### **Ejemplo 4: Síntesis de la forma titanosilicato de la zeolita MWW**

Se mezclan 289 mg de piperidina (99%, Sigma-Aldrich) con 294 mg de agua y 34 mg de butóxido de titanio (97%, Sigma-Aldrich). La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos hasta la completa hidrólisis del butóxido de titanio. Entonces, se añade en la mezcla 200 mg del precursor pura sílice calcinado sintetizado en el Ejemplo 2, manteniendo el gel resultante en agitación durante 30 minutos. La composición final del gel es  $\text{SiO}_2$  : 0.033 Ti : 1.0 Piperidina : 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Finalmente, el gel se transfiere a un autoclave con funda de Teflon, y se calienta a 175°C durante 7 días en condiciones estáticas. El sólido resultante tras la cristalización hidrotermal es filtrado y lavado con abundante agua, y finalmente secado a 100°C.

El sólido es caracterizado mediante Difracción de Rayos-X en Polvo (DRXP), obteniéndose el patrón de difracción característico del material MWW (ver Figura 2).

El titanosilicato MWW sin calcinar es estudiado mediante espectroscopia UV-Visible para conocer si los átomos de Ti se han incorporado en la red cristalina del material. Como se observa en la Figura 3, parte de las especies de Ti están en coordinación tetraédrica (banda a 220 nm), y parte de las especies de Ti se encuentran en coordinación octaédrica (banda a 260 nm).

#### **Ejemplo 5: Tratamiento ácido al material MWW titanosilicato sintetizado en el Ejemplo 4.**

Las especies de Ti en coordinación octaédrica del material MWW titanosilicato pueden eliminarse selectivamente mediante tratamiento ácido utilizando ácido nítrico (2M) durante 16 horas a 100°C (1 g de material en 20 ml of disolución de ácido nítrico). Siguiendo esta metodología, se elimina completamente el Ti en coordinación octaédrica (ver espectro UV-Vis en la Figura 4).

La muestra MWW titanosilicato tratada con ácido se calcina en presencia de aire a 550°C.

Los análisis químicos de la muestra calcinada indican una relación molar Si/Ti de 58.

#### **Ejemplo 6: Ensayo catalítico de la muestra MWW titanosilicato sintetizada siguiendo la presente metodología.**

La actividad y selectividad del material Ti-MWW se estudia en la reacción de oxidación selectiva de ciclohexeno utilizando tert-butil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante. Las condiciones de reacción son: ciclohexeno (11.2 mmol), TBHP (2,8 mmol), catalizador (6 mg), y temperatura (60°C).

**Tabla 1: Actividad y selectividad de la muestra Ti-MWW en la oxidación selectiva de ciclohexeno con TBHP**

Tiempo (h)	Conversión		Selectividad	
	Ciclohexeno (% max)	TBHP (%)	Epóxido (%)	TBHP eficiencia (%)
0.5	5.21	8.43	57.33	61.85
1	24.24	29.62	85.33	81.83
2	48.86	53.14	93.42	91.95
3.5	58.35	62.53	94.01	93.31
5	60.61	71.56	93.20	85.02

# REIVINDICACIONES

- 1.- Proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:
  - i) Preparación del precursor MWW pura sílice calentando una mezcla que comprende, al menos, un compuesto orgánico que actúa como agente director de estructura orgánico (ADEO), al menos una fuente de silicio y agua, seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación para eliminar los restos de compuesto orgánico.
  - ii) Preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor pura sílice obtenido en el primer paso junto con al menos una fuente del metal (M), agua, y al menos una molécula orgánica (ADEO).
  - iii) Recuperación y calcinación del material obtenido en ii).
- 2.- Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de síntesis final del paso i) tiene la siguiente composición molar:
$$\text{Si} : a \text{ OSDA} : b \text{ H}_2\text{O}$$
donde a está comprendido entre 0.01 y 1; y  
donde b está comprendido entre 1 y 100.
- 3.- Proceso según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla de síntesis final del paso ii) tiene la siguiente composición molar:
$$\text{Si} : a \text{ OSDA} : b \text{ H}_2\text{O} : c \text{ M}$$
donde a está comprendido entre 0.01 y 2;  
donde b está comprendido entre 1 y 100, y  
donde c está comprendido entre 0.001 y 1.
- 4.- Proceso según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la fuente de silicio utilizada en el paso i) está seleccionada entre óxido de silicio, halogenuro de silicio, sílice coloidal, sílice ahumada, tetraalquilortosilicato, silicato, ácido silícico y combinaciones de las mismas.
- 5.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto orgánico utilizado como agente director de estructura orgánico (ADEO) es un compuesto que contiene nitrógeno.
- 6.- Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho ADEO está seleccionado entre una amina, un amonio cuaternario y combinaciones de los mismos.
- 7.- Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho ADEO está seleccionado entre piridina, hexametenimina, heptameteniminia, piperazina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, N,N,N-trimetil-1-adamantanio, N,N,N-trimetil-2-adamantanio y combinaciones de los mismos.
- 8.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el metal del paso ii) está seleccionado entre un elemento de los grupos 3 al 14 del período 4 o más de la tabla periódica.
- 9.- Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal está seleccionado entre titanio, estaño, zirconio, plomo, vanadio, tántalo, hierro y combinaciones de los mismos.
- 10.- Proceso según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal es titanio.
- 11.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se llevan a cabo en autoclaves, en condiciones estáticas.
- 12.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se llevan a cabo en autoclaves, en condiciones dinámicas.
- 13.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 200°C.

- 14.- Proceso según la reivindicación 13, caracterizado porque el proceso de cristalización descrito en i) y ii) se lleva a cabo a una temperatura entre 130 y 175°C.
- 5 15.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en i) y ii) está comprendido entre 6 horas y 50 días.
- 16.- Proceso según la reivindicación 15, caracterizado porque el tiempo de cristalización del proceso descrito en i) y ii) está comprendido entre 1 y 14 días.
- 10 17.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque cristales de MWW se añaden como semillas a la mezcla de síntesis.
- 18.- Proceso según la reivindicación 17, caracterizado porque cristales de MWW se añaden como semillas a la mezcla de síntesis en una cantidad hasta el 25% en peso respecto a la cantidad total de óxidos.
- 15 19.- Proceso según las reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque los cristales de MWW se añaden antes del proceso de cristalización.
- 20 20.- Proceso según las reivindicaciones 17 y 18, caracterizado porque los cristales de MWW se añaden durante el proceso de cristalización.
- 21.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el sólido resultante se separa de las aguas madre.
- 25 22.- Proceso según la reivindicación 21, caracterizado porque la técnica de separación está seleccionada entre decantación, filtración, ultrafiltración, centrifugación y combinaciones de las mismas.
- 23.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque se lleva a cabo un tratamiento ácido después de la recuperación del sólido en el paso iii) y antes de la calcinación.
- 30 24.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material se lleva a cabo mediante un proceso de extracción.
- 35 25.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque la eliminación del contenido orgánico recluso en el interior del material se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 100 y 1000°C durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.
- 26.- Proceso según las reivindicaciones 1 a 25, caracterizado porque el material obtenido es peletizado.
- 40 27.- Material metalosilicato obtenido según el proceso descritos en las reivindicaciones 1 a 26, caracterizado porque tiene la estructura de red de la zeolita MWW.
- 28.- Material metalosilicato según la reivindicación 27, caracterizado porque tiene la siguiente composición molar:
- 45 
$$M_{0.001-0.2}SiO_2$$
- 29.- Uso de un material metalosilicato descrito en las reivindicaciones 27 y 28 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 26 en procesos de transformación de alimentaciones de compuestos orgánicos.
- 50 30.- Uso de un material metalosilicato descrito en las reivindicaciones 27 y 28 y obtenido según el proceso descrito en las reivindicaciones 1 a 26 para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos utilizando, al menos, un compuesto seleccionado entre peróxidos de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos, peróxidos y combinaciones de los mismos como oxidantes.



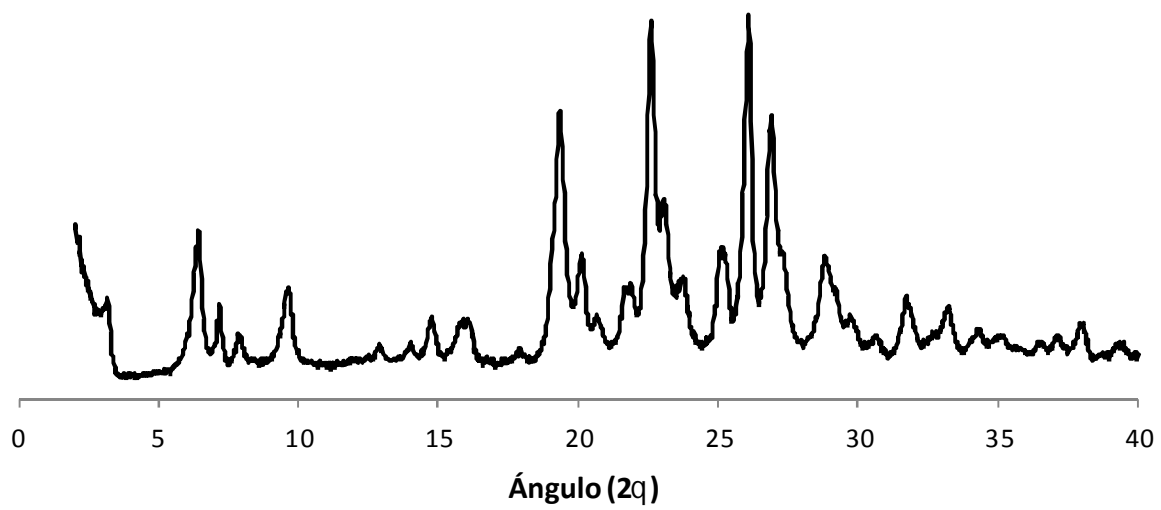


FIG. 1

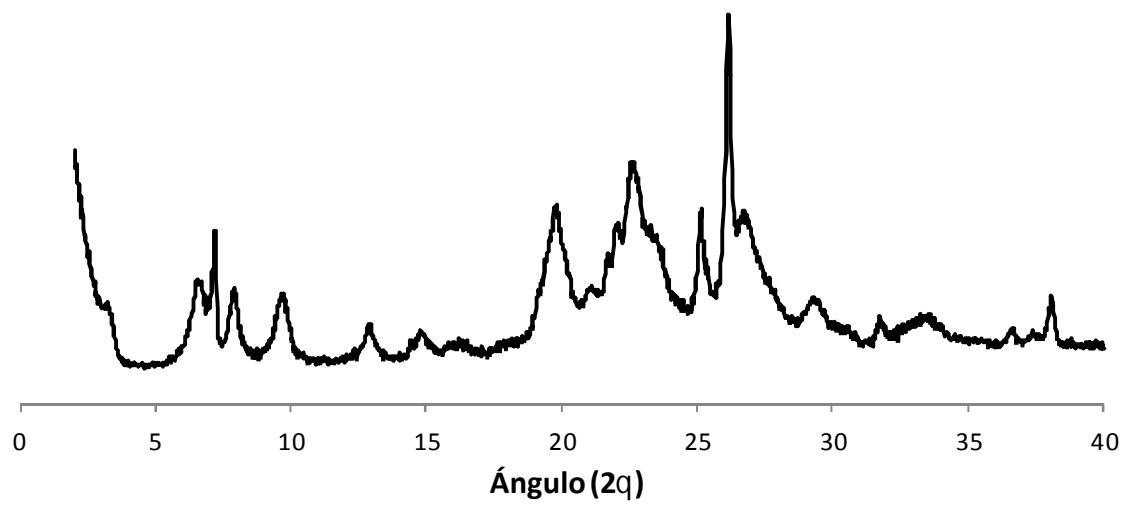


FIG. 2

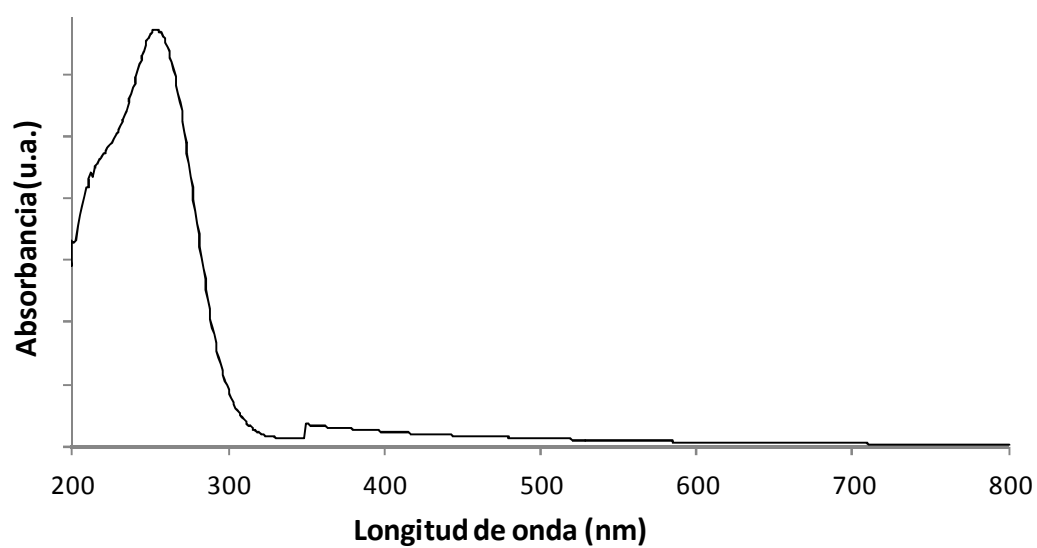


FIG. 3

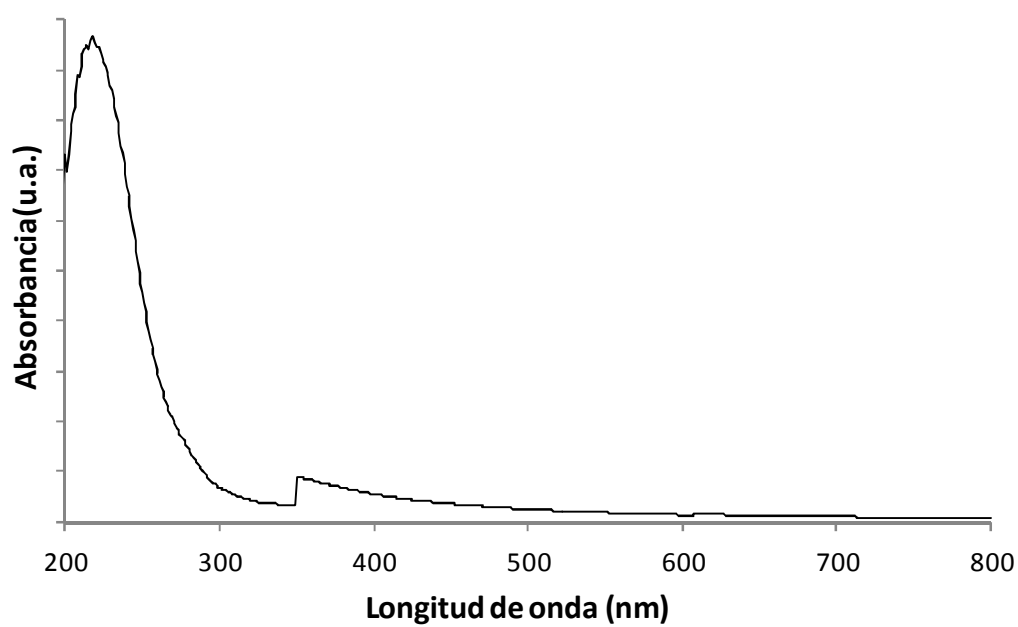


FIG. 4



- ②① N.º solicitud: 201230752  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.05.2012  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01J29/89** (2006.01)  
**C01B37/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2005158238 A1 (TATSUMI TAKASHI ET AL.) 21/07/2005, ejemplos 1, 4 y 5.	1-30
X	WU, P., & TATSUMI, T. Preparation of B-free Ti-MWW through reversible structural conversion. Chemical Communications, 2002, (10), 1026-1027; todo el documento.	1-30
X	LIU, N., LIU, Y., XIE, W., WANG, L., HE, M., & WU, P. Hydrothermal synthesis of boron-free Ti-MWW with dual structure-directing agents. Studies in Surface Science and Catalysis, 2007, 170, 464-469; apartado 2.	1-30

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
17.07.2013

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI,NPL,XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.07.2013

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 17-20  
Reivindicaciones 1-16, 21-30

**SI**  
**NO**

**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones  
Reivindicaciones 1-30

**SI**  
**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2005158238 A1 (TATSUMI TAKASHI et al.)	21.07.2005
D02	WU, P., & TATSUMI, T. Chemical Communications, (10), 1026-1027; todo el documento.	2002
D03	LIU, N., LIU, Y., XIE, W., WANG, L., HE, M., & WU, P. Studies in Surface Science and Catalysis 170, 464-469.	2007

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW, el material resultante y su uso en la transformación de alimentaciones de compuestos orgánicos.

El documento D01 describe un proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW caracterizado porque comprende, al menos, las etapas de preparación del precursor MWW pura sílice calentando, a 170°C durante 120h, una mezcla que comprende, al menos, un compuesto orgánico que actúa como agente director de estructura orgánico (piperidina), al menos una fuente de silicio (sílice pirolítica) y agua, seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación a 600°C durante 10h para eliminar los restos de compuesto orgánico. A continuación, la preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor obtenido en el paso anterior junto con al menos una fuente del metal (tetrabutil ortotitanato), agua, y al menos una molécula orgánica (piperidina). Su recuperación (filtración y calcinación del material obtenido (600°C durante 10h). Dicho material tiene la estructura de red de la zeolita MWW y una composición molar 1 SiO<sub>2</sub>: 0.0033 TiO<sub>2</sub>. Así mismo, destaca el uso del mismo como catalizador (ejemplos 1, 4 y 5).

El documento D02 describe un proceso de síntesis de la forma metalosilicato de la zeolita MWW caracterizado porque comprende, al menos, las etapas de preparación del precursor MWW pura sílice utilizando como agente director de estructura orgánico piperidina o hexametilénipiperidina seguido de la recuperación del sólido cristalino resultante y su calcinación a 600°C durante 10h para eliminar los restos de compuesto orgánico. A continuación, la preparación del metalosilicato MWW calentando el precursor obtenido en el paso anterior junto con al menos una fuente del metal (tetrabutil ortotitanato), agua, y al menos una molécula orgánica (PI, HM, piridina, piperazina, etc). Su recuperación (filtración y calcinación del material obtenido (500°C durante 5h). Dicho material tiene la estructura de red de la zeolita MWW y una composición molar 1 SiO<sub>2</sub> :0.0033 TiO<sub>2</sub>. A su vez, se estudia la actividad y selectividad del material resultante en la epoxidación de varios alquenos con peróxido de oxígeno (todo el documento).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de la zeolita Ti-MWW en ausencia de boro que comprende la síntesis de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio como agente director de estructura y su mezcla con hexametilénimina, tetrabutilortotitanato y sílice pirogénica (1SiO<sub>2</sub>:0-0.05TiO<sub>2</sub>:0.2TMAdaOH:0.3HMI:0.07K<sub>2</sub>O:30H<sub>2</sub>O. La mezcla se cristaliza en un autoclave bajo rotación a 200°C, el producto resultante se recupera por filtración se lava se seca se calcina a 500°C (apartado 2).

Así por tanto, las características técnicas de las reivindicaciones 1-16 y 21-30 son conocidas de los documentos D01-D03. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de L.P.).

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 17-20 y los documentos citados radica en la adición de semillas (cristales de MWW) a la mezcla de síntesis. Sin embargo, la adición de semillas a la mezcla de síntesis de zeolitas es una técnica ampliamente conocida en el estado de la técnica. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones 17-20 no implica actividad inventiva conforme establece el Artículo 8.1 de L.P.

Está claro de la descripción, ejemplos 1-5, que la ausencia de boro en todo el procedimiento de síntesis así como el uso de N,N,N-trimetil -1-admantamonio como agente director de estructura son esenciales para la definición del objeto de la presente invención. Sin embargo, dichas características técnicas no han sido incluidas en ninguna de las reivindicaciones 1-30. Sería conveniente de cara a fases posteriores del procedimiento que el solicitante recogiese dichas características en las reivindicaciones.